

## CAMBIOS EN LA BIODISPONIBILIDAD DE CROMO EN UN SUELO INDUCIDOS POR LA INCORPORACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA

M.J. BARROS<sup>1</sup>; A.E. RENDINA<sup>1</sup> y A.R.F. DE IORIO<sup>1</sup>

Recibido: 15/07/05

Aceptado: 29/08/05

### RESUMEN

Con el objeto de determinar la efectividad de la incorporación de enmiendas orgánicas de distintos orígenes para modificar la biodisponibilidad del cromo en un suelo contaminado, se cultivaron plantas de lechuga (*Lactuca sativa* var. *capitata*) en macetas con un suelo derivado de sedimentos dragados del fondo del cauce del río Reconquista (Pcia. de Buenos Aires) cuya concentración de Cr total fue de 1.510 mg kg<sup>-1</sup> y en el que no se detectó Cr (VI). El suelo se mezcló en proporciones 5 y 10% (p/p) con materiales orgánicos con diferente grado de humificación: turba (T) de *Sphagnum* (relación C/N: 79,6), *compost* de contenido ruminal (CR) (relación C/N: 24,5) y lombricompost de contenido ruminal (LCR) (relación C/N: 11,1). No se observaron mejoras en los rendimientos de las plantas por el agregado de las enmiendas, pero la incorporación de materia orgánica produjo una disminución de la biodisponibilidad del cromo y una mayor asociación del metal con la materia orgánica. El agregado de enmiendas orgánicas disminuyó la concentración de cromo en la biomasa aérea de las plantas de lechuga, siendo el tratamiento con material orgánico de mayor grado de humificación (10% de LCR) el que produjo la menor concentración de cromo en hojas.

**Palabras clave.** Biodisponibilidad, cromo, enmiendas orgánicas.

### CHANGES IN THE BIOAVAILABILITY OF CHROMIUM IN A SOIL INDUCED BY THE ADDITION OF ORGANIC MATTER

#### SUMMARY

The purpose of this work was to assess the effectiveness of the incorporation of organic amendments of different sources to a contaminated soil to modify the bioavailability of chromium. A trial was conducted inside a greenhouse with lettuce (*Lactuca sativa* var. *capitata*) seedlings transplanted into pots filled with a dredged sediment-derived soil from the Reconquista river (Buenos Aires province) with no detected Cr (VI) but with 1510 mg kg<sup>-1</sup> of total chromium, and mixtures of the same soil and 5 and 10% (w/w) of organic materials with increasing degree of humification: *Sphagnum* peat (T) (C/N ratio: 79.6), *compost* from ruminal content (CR) (C/N ratio: 24.5) and vermicompost from ruminal content (LCR) (C/N ratio: 11.1). The use of amendments did not improve plant yield, but a decrease in the bioavailability of the element could be observed associated with an increase in the organic content of the soil and with lower chromium concentration in leaves of the plants grown in treatments with organic amendments, significantly less in the treatment with organic material with the highest degree of humification (10% of LCR).

**Key words.** Bioavailability, chromium, organic amendments.

### INTRODUCCIÓN

Las plantas que crecen en suelos contaminados con metales pesados con frecuencia los acumulan en los tejidos, y la absorción depende de diversos factores relacionados tanto con la planta como con el suelo (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). No está demostrado que el cromo sea un micronutriente esencial para el desarrollo vegetal pero es nutriente

esencial para los seres humanos (promueve la acción de la insulina). Existen evidencias de la acción fitotóxica (asociada a su disponibilidad en el suelo) tanto del Cr (VI) como del Cr (III), (McGrath, 1982). Los síntomas de toxicidad informados son clorosis, disminución en la incorporación de calcio, potasio, fósforo, hierro y manganeso (Turner y Rust, 1971), disminución del peso seco de hojas, alteraciones en

<sup>1</sup>Química Analítica Avda. San Martín 4453 (1417) Cdad. Aut. de Buenos Aires mbarros@agro.uba.ar

el metabolismo de los carbohidratos y disminución de la concentración de clorofila de las hojas (Rediske, 1955). Aportela *et al.* (2001) han señalado que los compuestos de Cr (VI) indujeron importantes alteraciones en plantas de lechuga (*Lactuca sativa*) que se tradujeron, entre otros efectos, en disminución del peso seco de las plantas. La disponibilidad del cromo está relacionada particularmente con su estado de oxidación y con el pH, la del Cr (VI) es mayor al aumentar el pH, y la del Cr (III) se incrementa con la disminución del pH. A valores bajos de pH el Cr (VI) se reduce a Cr (III) (McGrath, 1982). Aunque no se conocen con claridad los mecanismos de absorción y translocación del cromo, existe evidencia de que en caso de ser absorbido el Cr (VI) se reduce a Cr (III) en el interior de la planta y es retenido mayormente en las raíces (Cary *et al.*, 1977). Zayed *et al.* (1998) indicaron que los tejidos vegetales de diversas especies presentaban solamente acumulación de Cr (III) sugiriendo que son capaces de convertir el potencialmente tóxico Cr (VI) en Cr (III) que se asociaría con las paredes celulares en las raíces, limitando así su translocación a la parte aérea de la planta. La reducción y retención del cromo en la planta constituiría entonces un mecanismo de detoxificación *in situ*. La absorción se verá afectada no solamente por el pH y el potencial redox, sino también por la salinidad, la presencia de otros iones, la humedad, la textura, el tipo de arcillas, la actividad biológica entre otros factores del suelo, y con su distribución entre las fracciones del suelo o sedimento, que a su vez está influenciada por el contenido de materia orgánica (Tagwira *et al.*, 1993; Zang *et al.*, 1997; Siegel, 1998). El Cr (III) tiene afinidad por los coloides del suelo negativamente cargados, en las plantas, microorganismos y animales y, como consecuencia, es relativamente poco tóxico e inmóvil en el ambiente y en los organismos (Fendorf, 1995; James, 1997). El ion se asocia con grupos funcionales con oxígeno como hidróxidos, para formar compuestos insolubles como el  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , y puede formar complejos o quelatos con grupos carboxilos (Hug *et al.*, 1996), habitualmente presentes en considerable proporción en materia orgánica humificada de enmiendas orgánicas.

El objetivo de este trabajo fue determinar la efectividad de la incorporación de materiales orgánicos de distintos orígenes para modificar la biodisponibilidad del cromo en un suelo derivado de sedimentos dragados contaminado con el metal.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Características del suelo y de los materiales orgánicos

Se trabajó con un suelo (S) derivado de sedimentos dragados del fondo del cauce del río Reconquista (Pcia. de Buenos Aires) y con tres materiales orgánicos con creciente grado de humificación: turba (T) de *Sphagnum* (relación C/N: 79,6), *compost* de contenido ruminal (CR) (relación C/N: 24,5) y lombricompost de contenido ruminal (LCR) (relación C/N: 11,1). El suelo fue secado al aire y tamizado por malla plástica de 2 mm. Las enmiendas orgánicas se secaron al aire y se molieron para facilitar una mezcla homogénea. Las características físicas y químicas de los materiales orgánicos y del suelo se muestran en el Cuadro 1.

### Bioensayo

Se condujo un ensayo en macetas durante un período de cinco meses. Las enmiendas se mezclaron con el suelo en proporciones 5% y 10% (p/p). El diseño fue completamente aleatorizado con un testigo (suelo sin agregado de enmienda) y seis tratamientos (suelo con 5% y con 10% de turba, suelo con 5% y con 10% de *compost*, suelo con 5% y con 10% de lombricompost). Se realizaron tres replicados para cada tratamiento y testigo. Se llenaron macetas con 500 g de mezcla suelo/enmienda. El contenido de humedad de las mezclas se mantuvo al 80% de la capacidad de campo durante tres meses, por adición de agua desionizada, con el fin de permitir una redistribución de los metales entre las distintas fracciones del suelo. Al finalizar el período de incubación el pH del suelo y las mezclas se encontraba en el intervalo entre 7,1 y 7,5. Se trasplantaron 3 plantines de lechuga (*Lactuca sativa* var. *capitata*) por maceta y quince días después se realizó un raleo, dejando una planta por maceta. Se controlaron las condiciones ambientales durante 60 días hasta la cosecha. Semanalmente se realizó una fertilización con N, P y K en solución para garantizar la nutrición vegetal equilibrada. El material vegetal se secó en estufa a 70°C, se molió y sometió a digestión húmeda con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HClO}_4$  (5:1).

### Determinación de cromo

El cromo total en el suelo se determinó por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivo (ICP) previa digestión de la muestra según la norma EPA 3051 (horno microondas-digestión débil). La determinación de la concentración de Cr (VI) se realizó según norma EPA 3060 (digestión alcalina para cromo hexavalente) y posterior lectura por espectrometría de absorción molecular (EPA 7196 A). La concentración de Cr (III) se obtuvo por diferencia entre Cr total y Cr (VI). El fraccionamiento de Cr en los sedimentos correspondientes a cada tratamiento se realizó mediante extracciones químicas secuenciales de

CUADRO 1. Características del suelo y de las enmiendas utilizadas.

	Suelo	Turba	Compost de contenido ruminal	Lombricompost de contenido ruminal
pH	7,4	4,1	6,8	6,9
Arcilla (%)	28,0	-	-	-
Limo (%)	48,2	-	-	-
Arena (%)	23,8	-	-	-
CE (dS m <sup>-1</sup> )	2,22	0,14	6,72	3,30
CIC (cmolc kg <sup>-1</sup> )	11,9	80,2	115,5	80,8
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	8.577	650	35.225	14.550
C (%)	6,88	36,41	26,99	9,57
H (%)	1,45	5,44	4,24	2,40
Materia orgánica (LOI) (%)	12,9	87,4	56,4	23,4
N tot (%)	0,12	0,27	1,15	1,04
C/N	57,3	79,6	24,5	11,1
Cr (VI) (mg kg <sup>-1</sup> )	<2	<2	<2	<2
Cr tot. (mg kg <sup>-1</sup> )	1.510	ND	45	55

acuerdo con el esquema propuesto por Tessier *et al.* (1979). La concentración de cromo en los extractos se determinó por espectrometría de absorción atómica con llama aire acetileno (Perkin Elmer I 100 B).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La concentración total de Cr (Cuadro 1) del suelo derivado de sedimentos dragados utilizado en el ensayo superó los 750 mg kg<sup>-1</sup> correspondientes al nivel guía de calidad de suelo para uso agrícola (Anexo II del Decreto Reglamentario de la Ley 24.051 sobre régimen de desechos peligrosos). Las concentraciones naturales de Cr en los sedimentos van desde menos de 50 a 100 mg kg<sup>-1</sup> (Salomons y Forstner, 1984) y se han informado concentraciones entre 1.661 y 5.220 mg kg<sup>-1</sup> en suelos metalíferos (Raskin y Ensley, 2000). La zona en estudio desde un punto de vista geológico presenta un basamento cristalino de origen precámbrico sobre el que se encuentran depósitos de sedimentos y loess y por consiguiente no es esperable detectar en los sedimentos del río altas concentraciones naturales de

Cr. En los sedimentos muestreados la concentración el cromo total fue de 1.510 mg kg<sup>-1</sup>, señalando claramente la existencia de contaminación antrópica. La especiación mostró que el cromo se encontraba en forma reducida como Cr (III).

El uso de enmiendas orgánicas con distinto grado de humificación mezcladas en proporciones 5 y 10% (p/p) con el suelo contaminado con Cr, no incrementó los rendimientos de las plantas de lechuga (*Lactuca sativa* var. *capitata*) (Figura 1), los únicos tratamientos que disminuyeron los rendimientos ( $p < 0,05$ ) con respecto al testigo fueron los adicionados con LCR, material con mayor grado de humificación (baja relación C/N). Las observaciones coinciden con lo informado por Atiyeh *et al.* (2002) acerca de la disminución del crecimiento de las plantas con el agregado de sustancias húmicas al suelo. Arancon *et al.* (2003) señalaron que altas proporciones de lombricompost (10 a 40% en volumen) no incrementaban el crecimiento de las plantas, probablemente en ese caso debido al alto contenido de sales de los lombricompostos aplicados.

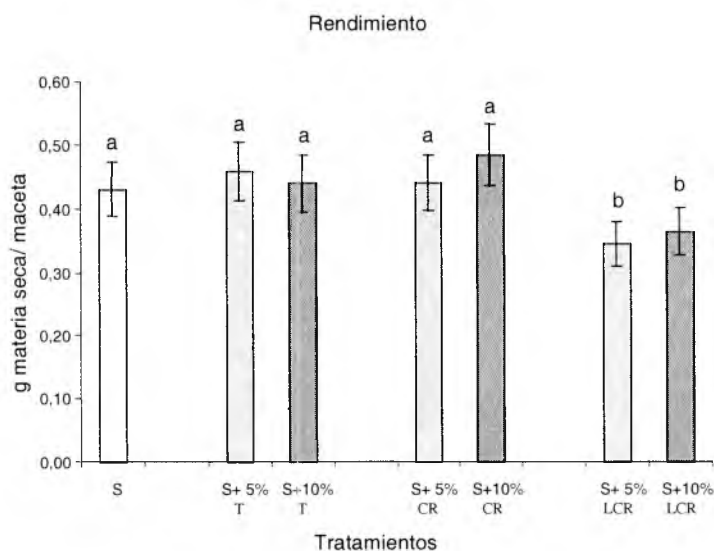


FIGURA 1. Rendimiento en materia seca de las plantas de lechuga, *Lactuca sativa* var. *capitata*, correspondientes a tratamientos con agregado de turba (T), compost de contenido ruminal (CR), y lombricompost de contenido ruminal (LCR) a un suelo contaminado con cromo.

El contenido de Cr en las hojas de lechuga se encontró en el intervalo entre 3,8 y 12,3 mg Cr kg<sup>-1</sup>. Estas concentraciones en la biomasa aérea excedían los 0,02 a 0,20 mg kg<sup>-1</sup> señalados como habituales para material vegetal por Kabata-Pendías y Pendías (2001). Las plantas correspondientes a los tra-

tamientos con T, CR y LCR, acumularon significativamente menos Cr que las testigo ( $p < 0,05$ ) (Figura 2), siendo la menor concentración de Cr en el material vegetal correspondiente al tratamiento con 10% de LCR.

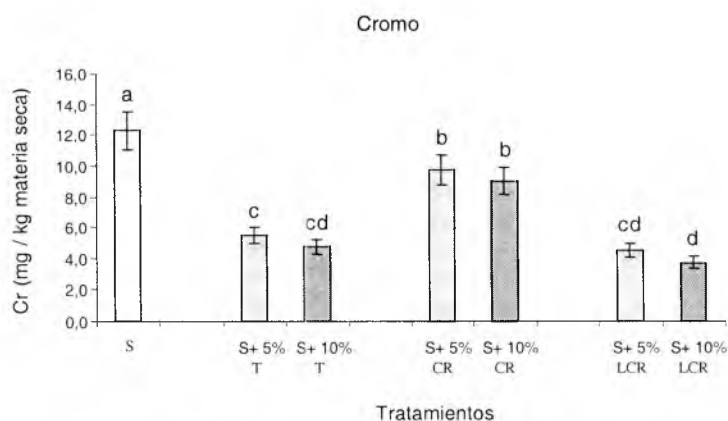


FIGURA 2. Concentración de Cr en la biomasa aérea de las plantas de lechuga, *Lactuca sativa* var. *capitata*, correspondientes a los tratamientos con agregado de turba (T) compost de contenido ruminal (CR), y lombricompost de contenido ruminal (LCR) a un suelo contaminado con cromo.

La concentración de Cr en las plantas fue más baja que la concentración en el suelo en todos los tratamientos siendo mayor la relación Cr (planta)/Cr (suelo) en el testigo (0,0081) que en los tratamientos con enmiendas, con un valor mínimo (0,0025) en el tratamiento con 10% LCR. De acuerdo con Adriano (1986) la relación varía ampliamente, informándose como valor bajo 0,01, que no fue alcanzado en las plantas de este ensayo. Estos resultados son coincidentes con lo reportado por Zayed y Terry (2003) quienes indicaron que lechuga (*Lactuca sativa*) y repollo (*Brassica oleracea*) son poco eficientes para translocar Cr hacia las hojas. Este comportamiento es diferente del de vegetales como la espinaca (*Spinacia oleracea*) que al mismo tiempo que son efectivos para translocar cromo a las hojas, tienden a acumular hierro.

La aplicación de extracciones químicas secuenciales (Tessier *et al.*, 1979) permite estimar la cantidad de metal disponible sobre la base de su distribución entre las distintas fracciones del suelo o sedimento definidas operacionalmente (soluble e intercambiable, unida a carbonatos, unida a óxidos de hierro y manganeso amorfo, unida a la materia orgánica y residual). Los resultados del fraccionamiento de Cr del suelo sobre el que crecieron las plantas (Cuadro 2), indicaron que el Cr asociado a la materia orgánica en todos los casos fue significativamente mayor que en el testigo ( $p < 0,05$ ) (Figura 3), aunque el grado de humificación de los materiales utilizados como enmienda era distinto ( $T < CR < LCR$ ). Comparando

dos materiales del mismo origen como el *compost* de contenido ruminal y lombricompost de contenido ruminal, se observó que la disponibilidad del metal para ser absorbido por la planta fue menor (Figura 2) en el tratamiento con enmienda orgánica de mayor grado de humificación (S+10% de LCR), aunque no hubo diferencias significativas entre el Cr unido a la fracción materia orgánica en los tratamientos con CR y LCR (comparando iguales proporciones) (Figura 3). El aumento de Cr en la fracción materia orgánica y su disminución en las fracciones óxidos y carbonatos (Cuadro 2) muestran una redistribución de este elemento inducida por la presencia de materia orgánica exógena.

Los resultados coinciden con lo afirmado por Jardine *et al.* (1999) quienes señalaron que en suelos turbosos, en humedales y en suelos con altos contenidos de materia orgánica natural o agregada el Cr (III) forma complejos orgánicos que disminuyen su solubilidad por asociación con los ácidos húmicos y otros compuestos orgánicos de alta masa molecular. El agregado de materia orgánica exógena puede modificar la distribución del Cr en las diferentes fracciones, produciendo una redistribución desde formas más móviles hacia formas menos móviles y menos disponibles por formación de quelatos con sustancias húmicas (Narwal y Singh, 1998).

Tomando la concentración del metal en el material vegetal como indicador de la biodisponibilidad del metal contaminante (Walker *et al.*, 2003), los

CUADRO 2. Patrón de distribución de Cr entre las fracciones del suelo. Expresado como porcentaje (%) del Cr total.

Tratamientos	1° Fracción: Cr soluble e intercambiable	2° Fracción: Cr unido a carbonatos	3° Fracción: Cr unido a óxidos de hierro y manganeso amorfo	4° Fracción: Cr unido a la materia orgánica	5° Fracción: Cr residual
Suelo	0,7	0,8	49,1	44,6	4,9
Suelo + 5% T	0,7	0,6	44,4	49,3	5,0
Suelo + 10% T	0,7	0,5	41,1	52,4	5,3
Suelo + 5% CR	0,6	0,7	47,5	46,9	4,2
Suelo + 10% CR	0,6	0,5	40,9	53,6	4,4
Suelo + 10% LCR	0,8	0,5	42,9	51,4	4,5

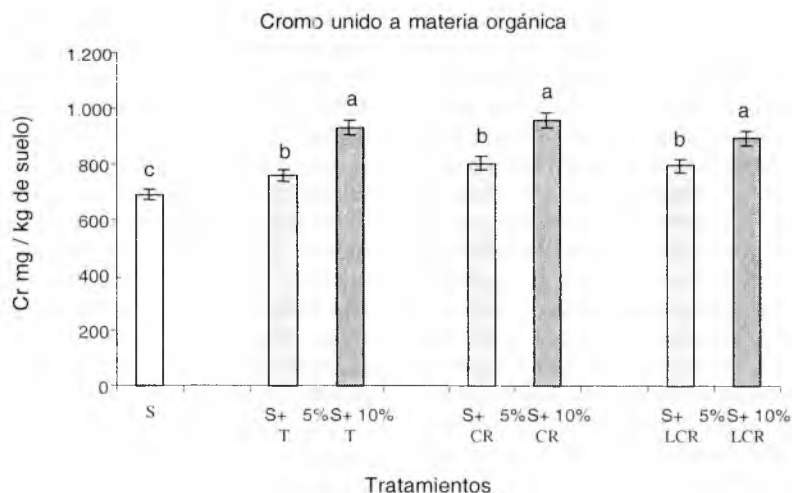


FIGURA 3. Cromo unido a la fracción materia orgánica en cada tratamiento [con agregado de *compost* de contenido ruminal (CR), turba (T) y lombricompost de contenido ruminal (LCR)].

resultados de este experimento muestran que ésta disminuyó en condiciones en que la asociación del metal con la materia orgánica del suelo fue mayor.

### CONCLUSIONES

La fitoextracción de cromo por *Lactuca sativa* var. *capitata* disminuyó en los tratamientos en los que se aplicaron enmiendas orgánicas.

La menor acumulación de cromo en la biomasa aérea de las plantas de *Lactuca sativa* var. *capitata* se obtuvo por incorporación de lombricompost de contenido ruminal, indicando que la disponibi-

lidad del metal se vio influida por la aplicación de esta enmienda con alto grado de humificación.

La materia orgánica exógena de diferente grado de humificación agregada al suelo produjo una redistribución del cromo desde formas más móviles a formas menos móviles por formación de complejos orgánicos con sustancia húmicas.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el marco del proyecto UBACyTG083, programación 2004-2007, y con el apoyo de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPYCT), Contrato Préstamo BID 1201/OC-AR-PICT 15028.

### BIBLIOGRAFÍA

- ADRIANO, D.C. 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag New York. ISBN 0387961585. 533 p
- APORTELA, GILLING P. y Y. GONZÁLEZ PÉREZ. 2001. Evaluación toxicológica del dicromato de potasio en plantas de lechuga, *Lactuca sativa*, L. *Anuario Toxicología* 1(1):98-103

- ARANCON, N.Q.; S. LEE; C.A. EDWARDS and R.M. ATIYEH. 2003. Effects of humic acids derived from cattle, food, and paper waste vermicomposts on growth of greenhouse plants. *Pedobiologia* 47 (5-6): 741-744
- ATYEH, R.M.; S. LEE; C.A. EDWARDS; N.Q. ARANCON and J.D. METZGER. 2002. The influence of humic acids derived from earthworm-processed organic wastes on plant growth *Bioresource Technology* 84 : 7-14
- CARY, F.E.; W.H. ALLWAY and O.E. OLSON. 1977. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. *J. Agric. Food Chem.*, 25: 305-309
- FENDORF, S. 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*. 67:55-71
- HUG, S.J.; B.R. JAMES and H.U. LAUBSCHER. 1996. Iron (III)-catalyzed photochemical reduction of Cr (VI) in the presence of oxalate and dissolved and solid iron phases. *Environ. Sci. Technol.* 31:160-170.
- JAMES, B.R.; J.C. PETURA; R.J. VITALE and G.R. MUSSOLINE. 1997. Oxidation-reduction chemistry of chromium: Relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils. *J. Soil Contamination*. 6:569-580
- JARDINE, P.M.; S.E. FENDORF; M.A. MAYES; I.L. LARSEN; S.C. BROOKS and W.B. BAILEY. 1999. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. *Environ. Sci. Technol.* 33:2939-2944
- KABATA-PENDIAS, A. and H. PENDIAS. 2001. *Trace elements in Soil and Plants*. 3<sup>rd</sup> edition. Boca Raton, FL, USA. CRC Press. ISBN: 0-8493-1575-1. 456 p
- McGRATH, S.P. 1982. The uptake and translocation of tri- and hexa-valent chromium and effects of the growth of oat in flowing nutrient solution and in soil. *New Phytol.* 92: 381-390
- NARWAL, R.P. and B.R. SINGH. 1998. Effect of organic materials on partitioning, extractability and plant uptake of metals in an alum shale soil. *Water, Air and Soil Pollution* 103: 405-421.
- RASKIN, I. and B. ENSLEY. 2000. *Phytoremediation of Toxic Metals. Using Plants to Clean the Environment*. J. Wiley & Sons Inc. USA. 304 p
- REDISKE, J.H. 1955. Chromium toxicity in plants. In: biology research: annual report. Richland, Washington, Hamford Atomic Products Operations, 32-39 (Report HW-35917)
- SALOMONS, W. and U. FORSTNER. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. 349 p
- SIEGEL, F.R. 1998. Geochemistry, metal toxins and development planning. In: *Environmental Toxicology: Current Developments*, J. Rose (Ed.) Gordon and Breach Science Publishers. Amsterdam. ISBN 905699140X
- TAGWIRA, F.; M. PIHA and L. MUGWIRA. 1993 Zinc distribution in cotton using lime or mushroom compost. *Soil Science and Plant Analysis*. 24:841-861
- TESSIER, A.; P.G.C. CAMPBELL and M. BISSON. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem* 51:844 - 851
- TURNER, M.A. and R.H. RUST. 1971. Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 755-758
- WALKER, D.J.; R. CLEMENTE; A. ROIG and M.P. BERNAL. 2003. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environmental Pollution* 122: 303-312
- ZANG, M.; A.K. ALVA; Y.C. LI and C.V. CALVERT. 1997. Fractionation of iron, manganese, aluminum and phosphate in selected soils under citrus production. *Journal of Soil Science Society of America*. 61: 794-801
- ZAYED, A.; C.M. LYTLE; J.-H. QIAN and N. TERRY. 1998. Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops. *Planta* 206: 293-299